

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L14: Entry 167 of 235

File: JPAB

Mar 1, 1994

PUB-NO: JP406057383A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06057383 A

TITLE: FE-NI ALLOY THIN SHEET AND FE-NI-CO ALLOY THIN SHEET FOR SHADOW MASK  
EXCELLENT IN MAGNETIC PROPERTY AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: March 1, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

INOUE, TADASHI

TSURU, KIYOSHI

OKITA, TOMOYOSHI

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C21D 8/02; C22C 38/08; C22C 38/52; H01J 9/14; H01J 29/07

## ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the magnetic permeability and to reduce color slippage generated from the bias of electron beams caused by a stray magnetic field by regulating the integrating degree and hardness of the crystalline planes on the surface of the alloy sheet after being subjected to blackening treatment in which Ni, Mn, Si, Cr Ti, Mo or the like are specified.

CONSTITUTION: The alloy constituted of, by weight, 34 to 38% Ni, 0.35% or less Mn, 0.06% or less Si, 0.05% or less Cr, 0.02% or less Ti, 0.05% or less Mo, 0.05% or less W, 0.02% or less Nb, 0.05% or less V, 0.05% or less Cu and 0.25% total or less of Ti, Cr, Al, Si, Mo, W, Nb, V and Cu, and the balance Fe is melted. The hot-rolled steel strip of this alloy is annealed at 810 to 890°C, and cold rolling-recrystallization annealing-finish cold rolling-stress relief annealing are executed. Next, it is subjected to annealing before press-forming at 720 to 900°C and is subjected to blackening treatment at 520 to 600°C. Then, accumulation degree and Vickers hardness of the crystalline planes of {331}, {210} and {211} on the surface after being subjected to the blackening treatment are regulated.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57383

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
 C 22 C 38/00  
 C 21 D 8/02  
 C 22 C 38/08  
 38/52  
 H 01 J 9/14

識別記号 302 R  
 廃内整理番号 D 7412-4K  
 G 7354-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-62443  
 (22)出願日 平成5年(1993)3月1日  
 (31)優先権主張番号 特願平4-78504  
 (32)優先日 平4(1992)2月28日  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004123  
 日本钢管株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
 (72)発明者 井上 正  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
 本钢管株式会社内  
 (72)発明者 鶴 清  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
 本钢管株式会社内  
 (72)発明者 大北 智良  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
 本钢管株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 白川 一一

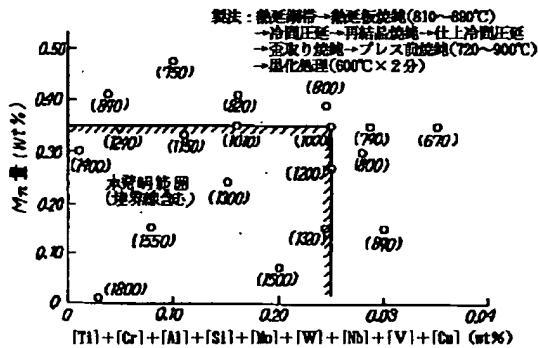
(54)【発明の名称】 磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板およびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 磁気特性、特に50Hz以上の周波数帯域での透磁率を優れたものとし、この周波数帯域での迷走磁場遮蔽(シールド)を充分に行い得るシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を提供する。

【構成】 Ni: 30~38%, Mn≤0.35%, Si≤0.05%, Cr≤0.05%, Ti≤0.02%, Mo≤0.05%, W≤0.05%, Nb≤0.02%, V≤0.05%, Cu≤0.05%, Co≤6%であって、[Ti]+[Cr]+[Al]+[Si]+[Mo]+[W]+[Nb]+[V]+[Cu]≤0.25%を含有するFe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金であって、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下である。

Ni: 34~38% Al≤0.020% Si≤0.05% ビッカース硬度(Hv)≤140  
 Cr≤0.05% Ti≤0.02% Mo≤0.05% {331} 結晶面の集積度≤35%  
 W≤0.05% Nb≤0.02% V≤0.05% {210} 結晶面の集積度≤16%  
 Cu≤0.05% Co≤1.0% {211} 結晶面の集積度≤20%



結晶面	集積度(%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 wt%で、Ni: 34~38%、Mn: 0.35%以下、Si: 0.06%以下、Cr: 0.05%以下、Ti: 0.02%以下、Mo: 0.05%以下、W: 0.05%以下、Nb: 0.02%以下、V: 0.05%以下、Cu: 0.05%以下であって、[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu] ≤ 0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板。

【表1】

結晶面	集積度(%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

【請求項2】 wt%で、Ni: 34~38%、Mn: 0.35%以下、Si: 0.06%以下、Cr: 0.05%以下、Ti: 0.02%以下、Mo: 0.05%以下、W: 0.05%以下、Nb: 0.02%以下、V: 0.05%以下、Cu: 0.05%以下、Co: 1.0%以下であって、[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu] ≤ 0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni-Co合金薄板。

【表2】

結晶面	集積度(%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

【請求項3】 wt%で、Ni: 30~38%、Mn: 0.35%以下、Si: 0.06%以下、Cr: 0.05%以下、Ti: 0.02%以下、Mo: 0.05%以下、W: 0.05%以下、Nb: 0.02%以下、V: 0.05%以下、Cu: 0.05%以下、Co: 1.0%超え6%までであって、[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu] ≤ 0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集

10

積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni-Co合金薄板。

【表3】

結晶面	集積度(%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

【請求項4】 請求項1~3に記載の成分を有する低熱膨張合金の熱延板焼鈍して以降冷間圧延-再結晶焼鈍-仕上冷間圧延-歪取り焼鈍を行なった後、プレス成形前の焼鈍を施し、引き続くプレス成形の後に黒化処理を施す工程にて製造するに際し、前記熱延板焼鈍温度( $T_0$ , °C)を810~890°C、前記プレス成形前の焼鈍温度( $T_1$ , °C)は720~900°C、黒化処理温度( $T_2$ , °C)520~600°Cで、かつ

20  $[T_2] \geq -(4[T_1]/9) + 920$ を満たすことにより、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度、およびビッカース硬度(Hv)が請求項1に記載した値に調整することを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、磁気特性に優れたFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板に係り、カラー・ブラウン管に使用される好ましいシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板およびそれらの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カラーテレビの高品位化に伴い、色ずれの問題に対処できるシャドウマスク用合金として、34~38wt%のNiを含有するFe-Ni系合金(以下「従来のFe-Ni系合金」という)が使用されている。この従来のFe-Ni系合金は、シャドウマスク用材料として従来から使用されてきた低炭素鋼に比べ、熱膨張率が著しく小さい。従って、従来のFe-Ni系合金によってシャドウマスクを作れば、シャドウマスクが電子ビームにより加熱されても、シャドウマスクの熱膨張による色ずれの問題は生じ難い。

【0003】シャドウマスク用合金薄板は、通常、下記工程によって、製造される。即ち連続鋳造法または造塊法によって、合金塊を調製し、次いで、このように調製された合金塊に、分塊圧延、熱間圧延および冷間圧延・焼鈍を施して、合金薄板を製造するものである。

【0004】上述したように製造されたシャドウマスク用合金薄板は、通常、下記工程によって、シャドウマス

50 用合金薄板は、通常、下記工程によって、シャドウマス

クに加工される。即ちシャドウマスク用合金薄板に、フォトエッチングによって、電子ビームの通過孔（以下、単に「孔」という）を形成し（以下、エッチングによって穿孔されたままのシャドウマスク用合金薄板を「フラットマスク」という）、次いで、フラットマスクに焼鈍を施し、次いで、焼鈍を施したフラットマスクを、ブラック管の形状に合うように曲面形状にプレス成形し、その後に、これをシャドウマスクに組立て、そして、その表面上に黒化処理を施すものである。

【0005】ところが、このような従来一般のFe-Ni系合金をシャドウマスクに使用する場合には、カラーブラック管の外部の環境に存在する迷走の磁場により電子ビームが偏倚し、所定の画素に当たらなくなることによる“色ずれ”がしばしば発生し、画面品質上問題となつておる、この問題に対して、次の先行技術が知られている。即ち特開昭64-62421号公報は、穿孔マスク（フラットマスク）を900～1200°Cで5分以上、場合により還元性雰囲気にて焼鈍し、プレス成形を93.3°Cで行ない、次に、787.8°C、場合により弱酸化性雰囲気で焼鈍することにより、直流の保磁力を1エルステッド以下とし、上記した“色ずれ”的問題を解決しようとするものである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した先行技術では、地磁気といった直流の迷走磁場に対しては効果が見られたが、実際の外部の環境では、50Hz以上の周波数による交流での迷走磁場が多く存在し、これらの迷走磁場に対しては効果を十分に發揮することができず、その結果として、電子ビームの偏倚が依然として発生し、色ずれの問題が残っている。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記した実情に鑑み、検討を重ねて創案されたものであり、磁気特性が優れ、特に50Hz以上の交流の透磁率が優れ、このような周波数域の迷走磁場を十分に遮蔽（シールド）することが可能な、シャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金薄板およびその製造方法を提供することに成功したものであつて以下のようにある。

【0008】(1) wt%で、Ni:34～38%、Mn:0.35%以下、Si:0.06%以下、Cr:0.05%以下、Ti:0.02%以下、Mo:0.05%以下、W:0.05%以下、Nb:0.02%以下、V:0.05%以下、Cu:0.05%以下であつて、[Ti]+[Cr]+[Al]+[Si]+[Mo]+[W]+[Nb]+[V]+[Cu]≤0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とするシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板。

#### 【0009】

##### 【表4】

結晶面	集積度 (%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

10 【0010】(2) wt%で、Ni:34～38%、Mn:0.35%以下、Si:0.06%以下、Cr:0.05%以下、Ti:0.02%以下、Mo:0.05%以下、W:0.05%以下、Nb:0.02%以下、V:0.05%以下、Cu:0.05%以下、Co:1.0%以下であつて、[Ti]+[Cr]+[Al]+[Si]+[Mo]+[W]+[Nb]+[V]+[Cu]≤0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni-Co合金薄板。

#### 【0011】

##### 【表5】

結晶面	集積度 (%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

30 【0012】(3) wt%で、Ni:30～38%、Mn:0.35%以下、Si:0.06%以下、Cr:0.05%以下、Ti:0.02%以下、Mo:0.05%以下、W:0.05%以下、Nb:0.02%以下、V:0.05%以下、Cu:0.05%以下、Co:1.0%超え6%までであつて、[Ti]+[Cr]+[Al]+[Si]+[Mo]+[W]+[Nb]+[V]+[Cu]≤0.25%を含有し、残部不可避不純物およびFeの成分組成からなり、しかも、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度が下表を満足し、かつビッカース硬度(Hv)が140以下であることを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni-Co合金薄板。

#### 【0013】

##### 【表6】

5

結晶面	集積度(%)
{331}	35以下
{210}	16以下
{211}	20以下

【0014】(4)前記(1)～(3)項に記載の成分を有する低熱膨張合金の熱延鋼帶を熱延板焼純して以降冷間圧延－再結晶焼純－仕上冷間圧延－歪取り焼純を行なった後、プレス成形前の焼純を施し、引き続くプレス成形のうちに黒化処理を施す工程にて製造するに際し、前記熱延板焼純温度( $T_0$ ，℃)を810～890℃、前記プレス成形前の焼純温度( $T_1$ ，℃)は720～900℃、黒化処理温度( $T_2$ ，℃)520～600℃で、かつ $[T_2] \geq - (4[T_1]/9) + 920$ を満たすことにより、黒化処理後の合金板表面への{331}、{210}、{211}の結晶面の集積度、およびビッカース硬度(Hv)が請求項1に記載した値に調整することを特徴とする磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

#### 【0015】

【作用】上記したような本発明について更に説明すると、本発明者等は、既述したような観点から、磁気特性に優れたシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、本発明はシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の化学成分組成、ビッカース硬度、合金薄板表面への特定の結晶面の集積度を所定の範囲内に調整することにより、所要の磁気特性を得るものである。なお本発明でいう所要の磁気特性とは、50Hz以上の周波数での透磁率のことであり、この透磁率を高めることができが本発明で意図するところである。このような50Hz以上の透磁率の向上により、前記した周波数域の迷走磁場の遮蔽(シールド)を十分に行なうことができる。

【0016】また、本発明者らは次の知見を得た。即ち、本合金の製造工程において、熱延鋼帶を冷間圧延する前に所定温度で熱延板焼純を施し、更には、プレス成形前の焼純温度および黒化処理温度を適正にすることにより所定の黒化処理後のビッカース硬度、所定の合金薄板表面への結晶面の集積度を得て、磁気特性を優れたものとすることができます。

【0017】この発明は、上述したような知見に基づいてなされたものであって、本発明のシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板に関する化学成分、ビッカース硬度、および合金薄板表面への結晶面の集積度の限定理由は以下の如くである。

【0018】(1)ニッケル：色ずれの発生を防止する

6

ために、シャドウマスク用Fe-Ni合金薄板に要求される、30～100℃の温度域における平均熱膨張係数の上限値は、 $2.0 \times 10^{-6}/\text{℃}$ である。前記熱膨張係数は、前記合金薄板のニッケル含有量に依存する。そして、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすニッケル含有量の範囲は、34～38wt%の範囲である。従って、ニッケル含有量は、34～38wt%の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi含有量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下させうる好ましいNi量は35～37%であり、更にはこの平均熱膨張係数をより低下させうる更に好ましいNi量は35.5～36.5%である。

【0019】なお、Coを0.001～1.0%含有する場合でも、上記した平均熱膨張係数の上限値を満足するNi量は34～38%であり、平均熱膨張係数を低下させる好ましいNi量は35～37%である。また、1.0%超え6%までのコバルトを含有するFe-Ni-Co合金薄板の場合、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすニッケル含有量の範囲は30～38%であり、また、Ni量を30～33%、Co量を3～6%にすることにより、平均熱膨張係数は更に低く優れたものとなる。

【0020】(2)マンガン：Mnは、本合金中には、熱間加工性を向上させるが、含有量が多くなると、50Hz以上の周波数での透磁率が低下する。即ち、Mn量が0.35%を越えると、上記した磁気特性の劣化が著しくなるので0.35%を上限とした。なお、このMn量を低減することにより更に上記した磁気特性を向上しうる。

【0021】(3)アルミニウム、シリコン、クロム、チタン、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、銅：Al、Si、Cr、Ti、Mo、W、Nb、V、Cuは、本合金中に不可避的に混入する不純物の1つである。これらの元素の含有量が多くなると、50Hz以上の周波数での透磁率が低下する。即ち、上記した元素が、下記の特定値を超えると磁気特性の劣化が著しくなる。Al:0.020%、Si:0.05%、Cr:0.05%、Ti:0.02%、Mo:0.05%、W:0.05%、Nb:0.02%、V:0.05%、Cu:0.05%。従って、Al:0.020%以下、Si:0.06%以下、Cr:0.05%以下、Ti:0.02%以下、Mo:0.05%以下、W:0.05%、Nb:0.02%以下、V:0.05%以下、Cu:0.05%以下とそれぞれ定めた。

【0022】更に、本発明で意図する磁気特性を得るには、上記した元素の総和の量の規定も重要である。即ち、図1はTi、Cr、Al、Si、Mo、W、Nb、Vの各量が本発明規定範囲内で、ビッカース硬度(Hv)も本発明規定範囲内であり、{311}、{210}、{211}結晶面の集積度がそれぞれ本発明規定範囲内の合金における $[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu]$ 量と透磁率の関係を示すものである。透磁率の測定方法は後述する実施例1に示す如くであり、製法については図1中に示す通りであるが、

$(\text{Ti}) + (\text{Cr}) + (\text{Al}) + (\text{Si}) + (\text{Mo}) + (\text{W}) + (\text{Nb}) + (\text{V}) + (\text{Cu})$  量が 0.25% を越えると、透磁率の劣化が著しくなるので、0.25% を上限に定めた。なお、これらの元素の総量が本発明範囲内であっても、その総量を低減することにより、透磁率を更に向上することができる。

【0023】なお、本発明によるシャドウマスク用 Fe-Ni オよび Fe-Ni-Co 合金は、上記したように Fe-Ni オよび Fe-Ni-Co の基本組成に、特定量の Mn、Al、Si、Cr、Ti、Mo、W、Nb、V、Cu とし、かつ後述するように、黒化処理後の合金板表面への {331}、{210}、{211} の結晶面の集積度を特定値以下としあつビッカース硬度 (Hv) を 140 以下とする特徴としているが、前記組成の他に、C : 0.0001~0.0050%、N : 0.0001~0.0020%、S : 0.0001~0.0020%、P : 0.0001~0.0050%、O : 0.0001~0.0030% 以下であることが好ましい。

【0024】本発明において優れた磁気特性を得るために、上記した成分規定に加えて黒化処理後の合金板表面への特定の結晶面の集積度の制御およびビッカース硬さの制御が重要である。

【0025】すなわち、黒化処理後の合金板表面への {331}、{210}、{211} の各結晶面の集積度（以下、単に、{331} 結晶面の集積度、{210} 結晶面の集積度、{211} 結晶面の集積度と呼ぶ）が、それぞれ 35%、16%、20% を超えると、上記した成分規定を満たした場合でも、所要の磁気特性が得られない。

【0026】以上のような技術的事情より、{331} 結晶面の集積度を 35% 以下、{210} 結晶面の集積度を 16% 以下、{211} 結晶面の集積度を 20% 以下とそれぞれ定めた。

【0027】本合金においては、X線回折により、(111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420) オよび (422) の各回折面の X 線回折強度が得られ、これらにより結晶方位の集積度を測定することができる。すなわち {331} 結晶面の集積度は (331) 回折面の相対 X 線強度比を (111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420) オよび (422) の各回折面の相対 X 線強度比の和で割ることにより求めた。

【0028】ここで相対 X 線回折強度比とは各回折面で測定された X 線回折強度をその回折面の理論 X 線強度で割ったものである。たとえば (111) の回折面の相対 X 線回折強度比は (111) 回折面の X 線回折強度を (111) 回折面の X 線回折理論強度で割ったものである。また {210}、{211} の各結晶面の集積度はそれぞれこの結晶面と方位的に同じ (420)、(422) の回折面の相対 X 線回折強度比を前記した (111) から (422) までの 7 個の回折面の相対 X 線回折

10

20

30

40

50

強度比の和で割ることにより求めている。

【0029】本発明で意図する所要の磁気特性を得るために、上記した、成分規定、結晶方位の制御に加えて、ビッカース硬度の制御が重要である。即ち、図 2 は、成分、{331}、{210}、{211} 結晶面の集積度が本発明規定内の合金板の透磁率と合金板のビッカース硬度の関係を示したものである。ビッカース硬度 (Hv) が 140 を超えると、透磁率が低下し、本発明で意図する所要の磁気特性が得られない。以上より本発明においては黒化処理後のビッカース硬度 (Hv) を 140 以下と定めた。なお Hv が 140 以下の場合でも、Hv をより低くすることにより、合金板の透磁率をより高いレベルとすることができます。

【0030】以上説明したように、本発明合金の Mn、A 1、Si、Cr、Ti、Mo、W、Nb、V、Cu、 $(\text{Ti}) + (\text{Cr}) + (\text{Al}) + (\text{Si}) + (\text{Mo}) + (\text{W}) + (\text{Nb}) + (\text{V}) + (\text{Cu})$  の規定、黒化処理後の {331}、{210}、{211} 結晶面の集積度の規定およびビッカース硬度の規定により本発明で意図する磁気特性を優れたものとすることができます。

【0031】黒化処理後の {331}、{210}、{211} 結晶面の集積度をそれぞれ 35% 以下、16% 以下、20% 以下とするためには、合金薄板の製造にかかる凝固から熱間での加工、以降の冷間圧延・焼純工程で極力、{331}、{210}、{211} 結晶面を集積させない製造条件を探すことにより達成される。例えば、本合金が、造塊または連続鋳造スラブを分塊圧延し、熱間圧延することにより得た熱延鋼帶により製造する場合は熱延鋼帶を素材として、以降熱延板焼純—冷間圧延—再結晶焼純—仕上冷間圧延—歪取り焼純を行い、その後プレス成形前の焼純を施し、プレス成形の後に黒化処理を施す工程で製造するに際し、先ず、熱間圧延後で適正な熱延板焼純を施すことが、{331}、{210}、{211} 結晶面を集積させないためには有効であり、この際熱延板焼純の温度は、810~890℃ の範囲内で適切な温度を選択することにより {331}、{210}、{211} 結晶面の集積度をそれぞれ本発明規定以下とすることができます。以上より、{331}、{210}、{211} 結晶面の集積度を本発明範囲内とするための熱延板焼純条件として 810~890℃ を定めた。

【0032】なお本発明でのこのような熱延板焼純は本合金の熱延鋼帶が熱延板焼純前で充分に再結晶しているときに発揮されるものである。また本発明で意図する {331}、{210}、{211} 結晶面の集積度を得るには本合金を製造するに当て分塊圧延後のスラブ均一化熱処理は好ましくない。たとえば上記の均一化熱処理が 1200℃ 以上、10 時間以上の条件で行われる場合、{331}、{210}、{211}、結晶面の集積度が本発明の規定値を超えてしまうので、このよう

な処理は避けねばならない。

【0033】また、上記した熱延鋼帯により製造する場合は、前記の一連の工程の中でプレス前焼鈍条件と黒化処理条件の適正化も{331}、{210}、{211}結晶面の集積度をそれぞれ本発明規定値以下とし、更には、黒化処理後のビッカース硬度を本発明規定内とするために必要である。

【0034】図3は、本発明による合金の熱延鋼帯を該図の上部に示したような製法によって作製した合金板の透磁率を、プレス前焼鈍温度( $T_1$ , ℃)および黒化処理温度( $T_2$ , ℃)を変化させて調査検討した結果を示すものである。即ちこの図3より、 $T_1$ : 720~900℃、 $T_2$ : 520~600℃で、かつ $[T_2] \geq -(4[T_1]/9) + 920$ とすることにより、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度がそれぞれ35%以下、16%以下、20%以下で、ビッカース硬度(Hv)も140以下で50Hzでの透磁率が1000以上と所要の磁気特性が得られている。

【0035】一方、 $T_1$ が900℃を超える場合、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度のうち1つ以上が本発明規定を超えて、透磁率が本発明で意図するレベルを下まわる。また、 $T_1$ が720℃未満かつまたは $[T_2] < -(4[T_1]/9) + 920$ の場合は、ビッカース硬度(Hv)が140を超え、透磁率が本発明で意図するレベルを下まわる。更には $T_2$ が600℃を超える場合、黒化膜の密着性が劣化する。

【0036】以上のような検討により、黒化処理後の{331}、{210}、{211}結晶面の集積度をそれぞれ35%以下、16%以下、20%以下としあつビッカース硬度(Hv)を140以下とし、所要の磁気特性を優れたものとする条件として、 $T_1$ : 720~900℃、 $T_2$ : 520~600℃、 $[T_2] \geq -(4[T_1]/9) + 920$ を定めた。なお黒化処理時間は2mi

n以上、10min未満であれば、本発明で意図する効果は、上記した $T_1$ 、 $T_2$ の本発明範囲内制御のもとで達成される。プレス前焼鈍時間は20min以上60min未満であれば本発明で意図する効果は上記した $T_1$ 、 $T_2$ の本発明範囲内への制御の下で達成される。

【0037】なお、黒化処理後の本合金薄板で{331}、{210}、{211}結晶面の集積度を本発明規定内とする方法は、上記した以外に食冷凝固法の採用、熱間加工での再結晶のコントロールによる集合組織制御等がある。また、黒化処理後のビッカース硬度を本発明規定内とする方法も上記した以外に冷間圧延条件、焼鈍条件を適正に組み合わせることによっても達成しうる。

【0038】上記したように本発明では、磁気特性の向上が主な目的であるが、黒化処理時の黒化膜の密着性を優れたものとすることも、本発明における構成要件の1つである。また上記した図3は、50Hzでの透磁率についてのものであるが、それを超える周波数域での透磁率についても $T_1$ 、 $T_2$ が上記したような本発明規定条件内であれば、優れたレベルを示す。

【0039】更に、本発明におけるプレス成形前の焼鈍は、フォトエッチングの前に実施されてもよい。この場合、プレス成形前の焼鈍条件が本発明規定内であれば、所要のフォトエッチングの品質は確保しうる。

【0040】上記した本発明を具体的な実施例によって、更に詳しく説明すると、以下の如くである。

【実施例1】取扱精錬によって、次の表2~表4に示す化学成分を有するNo.1~No.26からなる鋼塊をそれぞれ調整した。なお、いずれの合金のH量は1.0ppm以下で

30 あった。

【0041】

【表7】

11

12

材料 No.	合金 No.	化 学 成 分 (wt%)											
		Ni	Mn	Al	Si	Cr	Ti	Mo	W	Nb	V	Cu	Co
	1-2	0.010	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070
	3	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	4	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	5	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	6	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	7	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	8	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	9	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	10	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	11	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	12	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	13	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	14	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	15	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	16	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	17	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	18	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	19	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	20	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	21	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	22	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	23	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	24	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	25	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	26	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020

【0042】

\* \* 【表8】

13

14

材料 No.	合金 No.	化 学 成 分 (wt%)				
		C	N	O	S	P
1	1	0.0055	0.0015	0.0020	0.0019	0.002
2	2	40	20	18	16	3
3	3	32	16	35	17	4
4	4	36	13	28	22	3
5	5	34	13	24	20	5
6	6	30	15	27	12	4
7	7	42	12	24	12	3
8	8	31	13	25	16	3
9	9	36	14	25	11	4
10	10	40	15	19	14	4
11	11	0.0024	0.0011	0.0018	0.0020	0.05
12	12	42	18	29	19	5
13	13	33	14	30	20	2
14	14	25	15	15	14	2
15	15	47	12	07	11	4
16	16	21	06	18	08	0.003
17	17	17	03	25	14	2
18	18	19	07	23	12	2
19	19	13	01	21	05	1
20	20	08	02	02	03	1
21	21	0.0050	0.0015	0.0017	0.0010	4
22	22	48	16	27	15	<0.001
23	23	32	10	08	18	0.005
24	24	02	01	01	01	0.0002
25	25	18	15	21	07	0.001
26	26	16	11	24	06	0.001

【0043】

\* \* 【表9】

15

16

材料 No.	合金 No.	ピッカ ース 硬 度 (hv)	結晶面の集積度 (%)			透 磁 率 ( $\mu$ )			
			[331] 結 晶 面	[210] 結 晶 面	[211] 結 晶 面	50Hz	0.3KHz	3KHz	30KHz
1	1	135	22	4	16	820	810	710	250
2	2	132	25	7	14	870	860	720	260
3	3	126	21	5	12	800	800	670	260
4	4	137	33	15	19	810	800	680	260
5	5	129	16	4	13	890	880	750	270
6	6	132	17	2	12	850	840	710	260
7	7	128	15	3	11	900	880	740	290
8	8	133	25	6	16	890	870	760	260
9	9	135	30	7	18	900	870	740	280
10	10	137	17	4	11	890	870	750	250
11	11	139	30	9	19	800	800	650	260
12	12	144	30	11	16	600	590	520	280
13	13	140	37	16	20	880	860	740	260
14	14	131	35	21	20	870	870	720	260
15	15	128	32	11	22	890	860	760	260
16	16	140	33	16	18	1010	990	900	350
17	17	136	25	5	17	1500	1490	1350	420
18	18	138	18	3	12	1300	1280	1100	410
19	19	139	28	10	17	1150	1130	980	400
20	20	125	15	2	10	1800	1780	1600	440
21	21	140	29	8	20	1000	980	890	340
22	22	139	22	4	13	1200	1180	1000	380
23	23	134	23	6	15	1550	1540	1490	430
24	24	137	16	3	11	1400	1390	1200	430
25	25	138	32	15	17	1000	980	900	340
26	26	134	30	16	18	1020	990	910	360

【0044】上記のようにして得られたインゴットの各々を手入れ後、分塊圧延、表面圧取り、熱間圧延（熱延加熱は1100°C×3時間）、圧取りして得られた熱延コイルを用いて次の表5に示す条件にて、熱延板焼純を行なった。以降、冷延-焼純-仕上げ冷間圧延-歪取り\*

\* 焼純を行ない、板厚0.25mmの合金板を得た（合金No.1～26はそれぞれ材料No.1～26と以下称する）。なお、これらの合金は熱間圧延後で十分再結晶していた。

## 【0045】

【表10】

合金No.	焼純温度 (°C)	合金No.	焼純温度 (°C)	合金No.	焼純温度 (°C)
		24. 5.	840	21. 11.	890
14.	800	20. 6. 7.	850	15.	900
16. 4. 25. 26	810	18. 10.	860	13.	920
19. 12. 9	820	22. 3.	870		
23. 1. 2.	830	17. 8.	880		

【0046】これらの材料を、エッティングによりフラットマスクにした後、このフラットマスクを860°C×20minにプレス成形前の焼鈍を行ないプレス成形のうち、600°C×2分の条件にて黒化処理を行なった。黒化処理後の合金板の表面の{331}、{210}、

{211}結晶面の集積度は前記したX線回折による方法により求めた結果を前記表4に示した。また、黒化膜の密着性は黒化膜の上にテープをはり、180°密着曲げをしてから、テープを剥がし、テープ上への黒化膜の付着状況により評価し、テープへの黒化膜の付着がないものを黒化膜の密着性が良好、テープへの黒化膜の付着があるものを黒化膜の密着性が不良とそれぞれ定めた。

【0047】この実施例における材料No.1～No.26の各材の黒化膜の密着性はいずれも良好であった。本発明では、このように黒化膜の密着性が優れていることが重要な構成要件の1つである。

【0048】なお、前記した、プレス成形前の焼鈍、引き続くプレス成形、および黒化処理を経た合金板（材料No.1～No.26）より、リング試験片を加工し、50Hz、0.3KHz、3KHzおよび30KHzでの交流透磁率も調べた。印加した磁界は5mエルステッドである。またこれらの合金板についての黒化処理後のビッカース硬度(Hv)は合金板の断面で測定し、その結果は併せて前記表10に示した。

【0049】前述した表7～表9に示した結果から明らかなように、本発明範囲内の成分組成、ビッカース硬度(Hv)を有し、かつ本発明の範囲内の{331}、{210}、{211}結晶面の集積度を有する材料No.16～No.26の50Hz以上の透磁率は後述する比較例に比べて高く、優れたレベルを示している。また、材料No.17、No.18、No.20、No.23、No.24、No.25、No.26は本発明例の中でもHvがより好ましいレベルまで低減されたものであり、No.17、No.18、No.20、No.23、N\*

\*o.24の50Hz以上の透磁率は、より高い値を示している。更には、これらの材料の中でも、材料No.20は、Mn、Al、Si、Cr、Ti、Mo、W、Nb、V、Cu、および[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu]量がより好ましいレベルまで低減されたものであり、50Hz以上の透磁率はより高い値を示している。Coを含有する材料No.25、No.26も同様に優れた特性を示している。

【0050】これに対して、材料No.1～No.11はそれぞれ、本発明の範囲外の、Mn、Al、Si、Cr、Ti、Mo、W、Nb、V、Cu、[Ti] + [Cr] + [Al] + [Si] + [Mo] + [W] + [Nb] + [V] + [Cu]を含有しているものでありいずれも50Hz以上の透磁率は本発明例に比べて劣っている。

【0051】また、材料No.12～No.15はそれぞれ、本発明の範囲外のビッカース硬度(Hv)、{331}結晶面の集積度、{210}結晶面の集積度、{211}結晶面の集積度のものであり、いずれも50Hz以上の透磁率は本発明例に比べて劣っている。

【0052】上記したところから明らかのように、本発明範囲内の成分組成および本発明範囲内におけるビッカース硬度(Hv)、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度とすることにより、50Hz以上の透磁率が優れたレベルを有するシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板が得られることがわかる。

【0053】〔実施例2〕前記した実施例1で用いた合金No.16～No.22、25、26の熱延鋼帯を用いて、以降、熱延板焼鈍を次の表6に示す条件にて実施したものについて、以降、冷間圧延—再結晶焼鈍—仕上げ冷間圧延—歪取り焼鈍を行ない、板厚0.25mmの合金板を得た。

#### 【0054】

#### 【表11】

材料No.	焼鈍温度(℃)	材料No.	焼鈍温度(℃)	材料No.	焼鈍温度(℃)
16, 25, 26,	810	18.	860	21.	890
19,	820	22.	870		
20,	850	17.	880		

【0055】上記した表6に示すような各合金板に、次の表7に示すような条件によってプレス成形前の焼鈍を行い引続くエッティングによりフラットマスクにした後、このフラットマスクをプレス成形し、黒化処理を施しました。表8に示すような材料No.25～43を得た。又これらの材料を用い実施例1におけると同じ方法で黒化膜の密

※着性を調査した。更にこの黒化膜の密着性と共に黒化処理後の透磁率およびビッカース硬度(Hv)も前記実施例1と同じ方法で調べ、それらの結果を表8において示した。

#### 【0056】

#### 【表12】

※50

19

20

材料 No.	合金 No.	プレス前焼純		黒化処理	
		温度(T <sub>1</sub> , °C)	時間(min)	温度(T <sub>2</sub> , °C)	時間(min)
25	19	720	50	600	5
26	18	760	40	595	9
27	20	810	20	595	3
28	20	860	20	600	2
29	20	900	20	600	5
30	22	810	50	560	8
31	16	860	20	540	8
32	18	900	20	520	3
33	23	890	20	560	5
34	27	860	30	570	9
35	21	700	30	600	9
36	17	810	30	620	5
37	21	910	40	540	5
38	18	920	50	560	9
39	16	900	50	500	9
40	22	760	20	560	9
41	22	810	20	540	9
42	25	860	20	540	8
43	26	860	20	540	8

【0057】

\* \* 【表13】

21

22

材料 No.	合金 No.	ビッカース 硬度	結晶面の集積度 (%)			透磁率 ( $\mu$ )			黒化膜の 密着性
			{331}	{210}	{211}	50Hz	0.3Hz	30kHz	
25	19	139	24	8	20	1100	1040	880	420
26	18	136	14	3	18	1400	1380	1250	440
27	20	131	13	2	15	1700	1690	1550	430
28	20	125	15	2	10	1800	1780	1650	440
29	20	121	21	7	6	1710	1700	1650	440
30	22	138	18	3	17	1250	1200	1050	410
31	37	140	32	9	19	1030	1020	900	420
32	32	138	25	9	9	1240	1180	1050	410
33	33	131	27	5	12	1650	1640	1550	430
34	34	133	21	5	18	1600	1590	1480	410
35	35	145	17	9	19	520	510	440	220
36	36	128	21	18	14	1550	1540	1450	410
37	37	131	17	18	24	950	940	820	290
38	38	127	21	16	22	900	890	780	280
39	39	143	15	15	17	700	680	610	290
40	40	145	4	4	14	500	490	450	230
41	41	146	3	3	14	400	380	360	210
42	42	139	18	18	18	1020	1010	900	410
43	43	137	17	17	17	1030	1010	910	420

【0058】前記した表13に示した結果から明らかなように、本発明範囲内の成分組成、ビッカース硬度(Hv)、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度を有する材料No.25～No.34およびNo.42、No.43の50Hz以上の透磁率は後述する比較例に比べて、高く、優れたレベルを示している。

【0059】これに対して、材料No.35およびNo.39はそれぞれ本発明規定の上限を超えるプレス成形前の焼純温度、黒化処理温度の場合のものであるが、ビッカース硬度(Hv)が本発明規定を越えており、50Hz以上の透磁率は、本発明例に比べて劣っている。また、材料No.3\*50

40\*6は黒化処理温度が本発明規定上限を超えるものであり、黒化膜の密着性が劣っている。

【0060】材料No.39は、本発明規定未満の黒化処理温度の場合のもの、また材料No.40～No.41はいずれも $(T_2) \geq -(4(T_1)/9) + 920$ を満たさないものであり、黒化処理後のビッカース硬度(Hv)は本発明規定値を超えており、50Hz以上での透磁率は、本発明例に比べて明らかに低い。更に、材料No.37～No.38はプレス前焼純温度が本発明規定の上限を超えるものであり、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度のうち1つ以上が本発明規定の上限を超えるもので

あり、50Hz以上の透磁率は本発明例に比べて明らかに低い。

【0061】以上のように、ピッカース硬度(Hv)、{331}、{210}、{211}結晶面の集積度を本発明範囲として、かつ黒化膜の密着性を優れたレベルとするためには、プレス前焼純温度、黒化処理条件(温度、時間)を本発明範囲内とすることが重要であることが理解される。

#### 【0062】

【発明の効果】以上説明したような本発明によるときは、磁気特性に優れ、特に50Hz以上の周波数帯域での透磁率を優れたものとし、のことより前記した周波数帯域での迷走磁場遮蔽(シールド)を充分に行い得るシャドウマスク用Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄

10

板を提供することを可能とし、その効果として前記迷走磁場によりもたらされる電子ビームの偏倚から生ずる色ずれを低減せしめるなどの好ましい結果を得しめるなど、工業的にその効果の大きい発明である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】透磁率とMn量、[Ti]+[Cr]+[Al]+[Si]+[Mo]+[W]+[Nb]+[V]+[Cu]量の関係(括弧内は50Hzでの透磁率の値を示す)を要約して示した図表である。

【図2】透磁率とピッカース硬度(Hv)の関係を示した図表である。

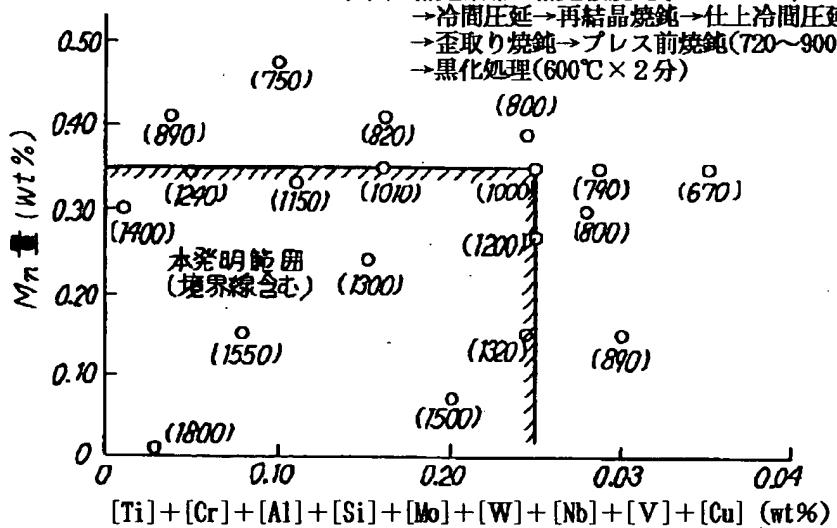
【図3】透磁率と黒化処理温度およびプレス前焼純温度の関係を要約して示した図表である。

【図1】

Ni: 34~38% Al≤0.020% Si≤0.06%  
Cr≤0.05% Ti≤0.02% Mo≤0.05%  
W≤0.05% Nb≤0.02% V≤0.05%  
Cu≤0.05% Co≤1.0%

ピッカース硬度(Hv) ≤ 140  
{331} 結晶面の集積度 ≤ 35%  
{210} 結晶面の集積度 ≤ 16%  
{211} 結晶面の集積度 ≤ 20%

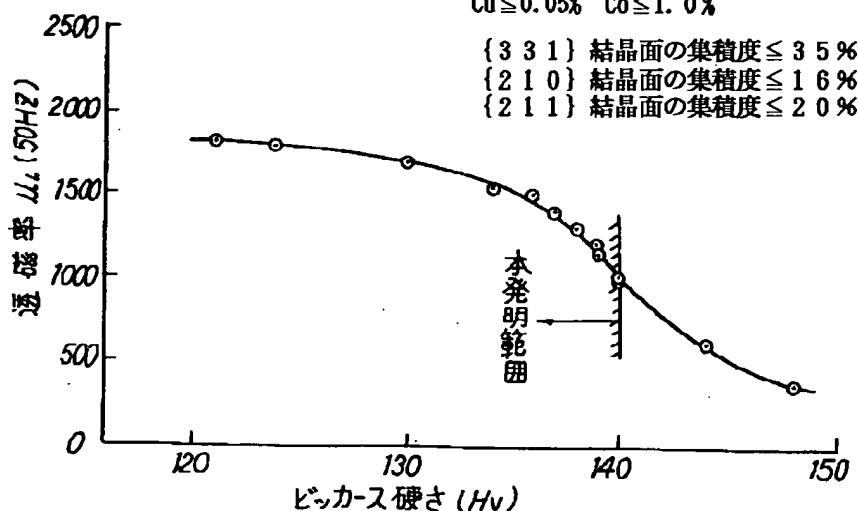
製法: 热延鋼帶→热延板焼純(810~890°C)  
→冷間圧延→再結晶焼純→仕上冷間圧延  
→金取り焼純→プレス前焼純(720~900°C)  
→黒化処理(600°C × 2分)



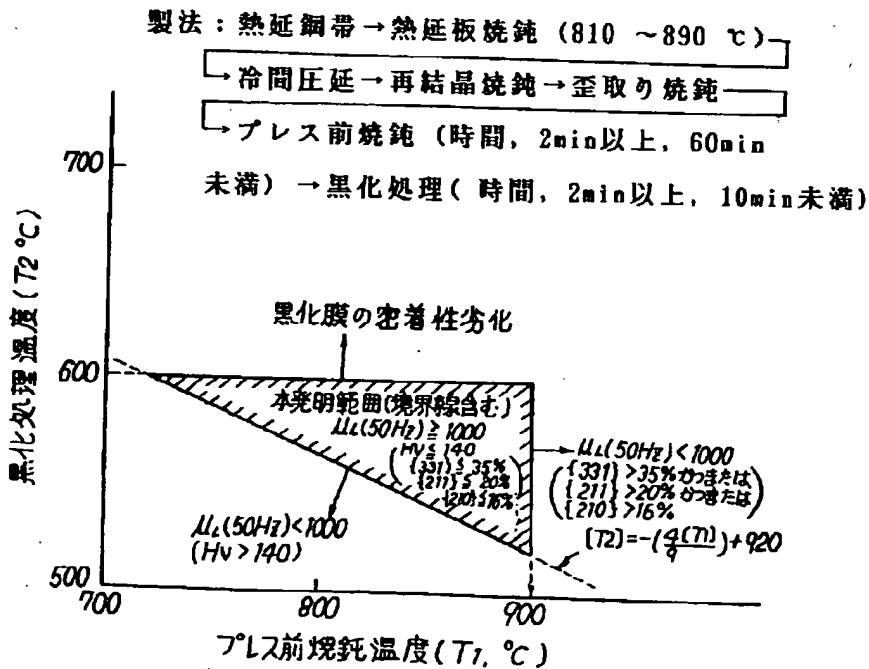
【図2】

製法：熱延鋼帶→熱延板焼純(810~890°C)  
 →冷間圧延→再結晶焼純→仕上冷間圧延  
 →歪取り焼純→プレス前焼純(720~900°C)  
 →黒化処理(600°C×2分)

Ni: 34~38%, Al≤0.020%, Si≤0.06%  
 Cr≤0.05%, Ti≤0.02%, Mo≤0.05%  
 W≤0.05%, Nb≤0.02%, V≤0.05%  
 Cu≤0.05% Co≤1.0%



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
H 01 J 29/07 Z